

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-179228

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 0 5	9049-4H		
C 0 8 J 5/00		9267-4F		
C 0 8 K 5/05	K A N	7167-4 J		
5/09	K A R	7167-4 J		
5/36	K B R	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数7(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-327

(22)出願日 平成4年(1992)1月6日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 三宅 祐治

兵庫県姫路市網干区新在家940

(72)発明者 高橋 栄

大阪府大阪市旭区太子橋3-2-3-806

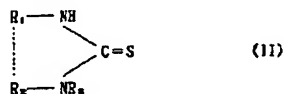
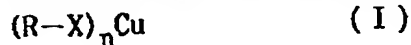
(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 近赤外線吸収剤用組成物並びに近赤外線吸収材料及びそれらを含有した成形体

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (A) 一般式Iの銅化合物、例えばp-クロル安息香酸銅1重量部に対して一般式IIのチオ尿素誘導体、例えば1,3-ジフェニルチオ尿素0.05~50重量部から成る成分20~80重量%、(B) 六塩化タングステン1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェート、例えばトリブチルフォスフェート0.05~10重量部から成る成分80~20重量%から成る近赤外線吸収剤用組成物、又チオ尿素誘導体が特定のチオアミド誘導体から成る前記の近赤外線吸収剤用組成物、更に該組成物を含有させた近赤外線吸収剤用成形体及びこの組成物を加熱処理して得られる反応物から成る近赤外線吸収材料。

近赤外線吸収能を示すので、光学的フィルター、熱線吸収性グレーティング材等として工業的に有用である。



【効果】 本近赤外線吸収剤用樹脂組成物を加熱処理して得た吸収材料及びその成形体は褪色などの不安定性はなく、暗所に長期間放置により褪色も見られず、優れた

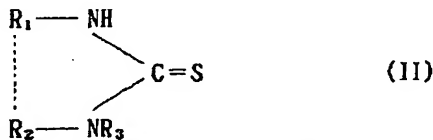
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式 (I)



【式中、R は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環残基（各基は1個以上の置換基を有していても良い）から成る群から選ばれる一価基、X は $-COO$ 、 $-SO_4$ 、 $-SO_3$ 、 $-PO_4$ 、 $-O$ 、n は1～4の整数】で表わされる銅化合物、或はクロロフィル銅、銅クロロフィリンナトリウム及びビスアセチルアセトナート銅より成る群から選ばれる少なくとも一種の銅化合物1重量部に対して下記一般式 (II)

【化1】



(R_1 、 R_2 、 R_3 は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれる一価基を表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、 R_2 と R_3 又は R_1 と R_3 は連結して環を形成しても良い) で示されるチオ尿素誘導体から選ばれる少なくとも一種0.05～50重量部から成る成分20～80重量%

(B) 六塩化タングステン1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェート0.05～10重量部から成る成分80～20重量%から成り、(A) + (B) = 100重量%である近赤外線吸収剤用組成物。

【請求項2】 チオ尿素誘導体が下記一般式 (III)

【化2】



(R_4 、 R_5 は、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれる一価基を表わし、 R_5 は更にアルコキシ基をも表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、 R_4 と R_5 は連結して環を形成しても良い) で示されるチオアミド誘導体であることを特徴とする近赤外線吸収剤用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の近赤外線吸収剤用組成物を含有させたことを特徴とする近赤外線吸収材料。

【請求項4】 請求項1又は2記載の近赤外線吸収剤用組成物を加熱処理して得られる反応物から成る近赤外線吸収材料。

【請求項5】 請求項1又は2記載の近赤外線吸収剤用組成物を加熱しながら含有させたことを特徴とする近赤外線吸収成形体。

【請求項6】 請求項4記載の近赤外線吸収材料を含有させたことを特徴とする近赤外線吸収用成形体。

【請求項7】 請求項3記載の近赤外線吸収材料を加熱して成る近赤外線吸収成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は銅化合物とチオ尿素系誘導体又はチオアミド系誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとから成る近赤外線吸収剤用組成物並びに近赤外線吸収材料及びそれらを含有した成形体に関するものである。近赤外線吸収材料は、最近特に研究開発が盛んに行われている機能材料であり、近赤外領域の波長を有する半導体レーザー光等を光源とする感光材料、光ディスク用記録材料等の情報記録材料、赤外線カットフィルターやフィルム等の光学材料、熱線吸収性グレーシング材料として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】これまでに開発された近赤外線吸収材料としては、特公昭60-42269号公報にはクロム、コバルト錯塩、特公昭60-21294号公報にはチオールニッケル錯体、特開昭61-115958号公報にはアントラキノン誘導体、及び特開昭61-218551号公報には700～800nmの領域に極大吸収波長のある新規スクアリウム化合物が開示されている。又米国特許第3692688号に示されるように六塩化タングステン (WCl_6) と塩化スズ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) をメタクリル酸メチルシラップ (モノマー) に溶解し、重合して得られる実質的にヘイズのない近赤外線吸収性に優れた材料が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の近赤外線吸収材料は、有機系のものは耐久性が悪く環境条件の変化や時間の経過に伴って初期の能力が劣化してくるという問題点があり、一方錯体系のものは耐久性があるが、近赤外部のみならず可視部にも吸収があり、化合物そのものが強く着色しているものが多く用途が制限されてしまうといった問題があった。更にどちらの系のものも特定の波長において吸収ピークがみられ、そのピークからはずれた波長では殆ど吸収能はないものであった。これらの素材を利用して、例えば近赤外部の波長を有するレーザー光を光源とする記録体を考えると、レーザー線の波長と材料の吸収ピークでの波長を合わせる必要がある。しかし、レーザー線の波長も近赤外線吸収材料の吸収波長も限られたものしか得られないから、レーザー線の波長と近赤外線吸収材料の吸収ピークでの波長が合致する組み合わせは極く限られたものにならざるを得なかった。

【0004】また、上記従来技術の WCl_6 と $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ をメタクリル酸メチルシラップに溶解した組成物は濃青色に発色し、近赤外線を良く吸収する性質を持っているが、暗所で長期間放置の間に褪色するという問題点を有

してた。このように緩やかに進行するフォトリソリズムなどは一定の品質を備えた光学フィルターや熱線吸収性グレーシングなどの工業製品を提供する上で好ましくない問題点であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、800～2000nmの近赤外領域全体に様に吸収がみられ、着色が少なく且つ耐久性が優れた近赤外線吸収材料について鋭意検討を重ねた結果、銅化合物とチオ尿素系誘導体又はチオアミド系誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートから成る組成物を作製することによって、目的とする優れた近赤外線吸収材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

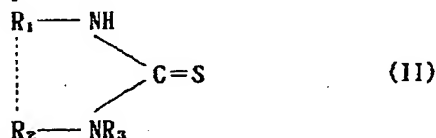
【0006】即ち本発明は、(A) 一般式 (I)



【式中、R は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環残基（各基は1個以上の置換基を有していても良い）から成る群から選ばれる一価基、X は $-COO$ 、 $-SO_4$ 、 $-SO_3$ 、 $-PO_4$ 、 $-O$ 、n は1～4の整数】で表わされる銅化合物、或はクロロフィル銅、銅クロロフィルリンナトリウム及びビスアセチルアセトナート銅より成る群から選ばれる少なくとも一種の銅化合物1重量部に対して下記一般式 (II)

【0007】

【化3】



【0008】(R₁, R₂, R₃ は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれる一価基を表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₁とR₂又はR₂とR₃は連結して環を形成しても良い)で示されるチオ尿素誘導体から選ばれる少なくとも一種0.05～50重量部から成る成分又は下記一般式 (III)

【0009】

【化4】



【0010】(R₄, R₅ は、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれる一価基を表わし、R₅は更にアルコキシ基をも表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₄とR₅は連結して環を形成しても良い)で示されるチオアミド誘導体から選ばれる少なくとも1種のチオアミド誘導体0.05～

50重量部から成る成分20～80重量%と、

(B) 六塩化タングステン1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェート0.05～10重量部から成る成分80～20重量%とから成り、(A) + (B) = 100重量%である近赤外線吸収剤用組成物並びに近赤外線吸収材料及びそれらを含有した成形体に関する。

【0011】本発明で使用する上記の一般式 (I) で示される銅化合物として、下記のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。ステアリン酸銅、パナミチン酸銅、オレイン酸銅、ベヘン酸銅、ラウリル酸銅、カプリン酸銅、カブロン酸銅、吉草酸銅、イソ酪酸銅、酪酸銅、プロピオン酸銅、酢酸銅、ギ酸銅、水酸化銅、安息香酸銅、オルトトルイル酸銅、メタトルイル酸銅、パラトルイル酸銅、パラターシャリブチル安息香酸銅、オルトクロル安息香酸銅、ジクロル安息香酸銅、トリクロル安息香酸銅、p-ブロム安息香酸銅、p-ヨード安息香酸銅、o-ベンゾイル安息香酸銅、p-ニトロ安息香酸銅、アントラニル酸銅、p-アミノ安息香酸銅、シュウ酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、グルタル酸銅、アジピン酸銅、ヒメリン酸銅、スベリン酸銅、アゼライン酸銅、セバシン酸銅、フタル酸銅、モノエステルフタル酸銅、ナフテン酸銅、ナフタリンカルボン酸銅、酒石酸銅、ジフェニルアミン-2-カルボン酸銅、4-シクロヘキシル酪酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、グルコン酸銅、ジエトキシ銅、ジ-*i*-プロポキシ銅、オクチル酸銅、アルキルベンゼンスルホン酸銅、p-トルエンスルホン酸銅、ナフタリンスルホン酸銅、ナフチルアミンスルホン酸銅、n-ドデシルベンゼンスルホン酸銅、ドデシル硫酸銅、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸銅、2-カルボメトキシ-5-メチルベンゼンスルホン酸銅、α-ナフチルリン酸銅、ジ-2-エチルヘキシルリン酸銅、イソデシルリン酸銅。

【0012】本発明で使用する一般式 (II) で示されるチオ尿素誘導体として以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。1-エチル-3-フェニルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、1,3-ジエチルチオウレア、1-エチル-3-p-クロロフェニルチオウレア、1-エチル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオウレア、1-(2-チアゾリル)-3-フェニルチオウレア、1,3-ジステアリルチオウレア、1,3-ジベヘニルチオウレア、1-エチルチオウレア、1-p-ブロモフェニル-3-フェニルチオウレア、1-(2-チオフェニル)-3-フェニルチオウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)チオウレア、1-p-アミノフェニル-3-フェニルチオウレア、1-p-ニトロフェニル-3-フェニルチオウレア、1-p-ヒドロキシフェニル-3-フェニルチオウレア、1,3-ジ-*m*-クロロフェニルチオウレア、エチレンチオウレア、チオウレア、1-メチル-3-p-ヒドロキシフェニルチオウレア、1-フェニルチオウレア、1-m-ニトロフェ

ニルチオウレア、1-*p*-ニトロフェニルチオウレア、1-*p*-アミノフェニルチオウレア、1,3-ジメチルチオウレア、1,3-ジシクロヘキシルチオウレア、1-フェニル-3-*p*-クロロフェニルチオウレア、1-フェニル-3-*p*-メトキシフェニルチオウレア、1,1-ジフェニルチオウレア、1,1-ジベンジル-3-フェネチルチオウレア、1-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオウレア。

【0013】本発明で使用する一般式(III)で示されるチオアミド誘導体として以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。N-メチルチオベンツアミド、N-フェニルチオベンツアミド、N-エチルチオエチルアミド、N-エチルチオ-*p*-クロルベンツアミド、N-プロピルチオベンツアミド、N-エチルチオステアリルアミド、N-1-(2-チアゾリル)チオベンツアミド、N-ステアリルチオステアリルアミド、N-ベヘニルチオベヘニルアミド、チオアセトアミド、N-フェニル-チオ-*p*-プロモベンツアミド、N-1-(2-チオフェニル)チオベンツアミド、N-ベヘニルチオアセトアミド、N-*p*-アミノフェニルチオベンツアミド、N-*p*-ニトロフェニルチオベンツアミド、N-*p*-ヒドロキシフェニルチオベンツアミド、N-*m*-クロルフェニルチオベンツアミド、チオニコチン酸アミド、チオアセトアニリド、O-エチル-N-フェニル(チオカルバマート)、チオベンツアミド、チオ-*m*-ニトロベンツアミド、チオ-*p*-ニトロベンツアミド、チオ-*p*-アミノベンツアミド、N-メチルチオアセトアミド、N-シクロヘキシルベンツアミド、N-クロロフェニルチオベンツアミド、N-*p*-メトキシフェニルチオベンツアミド、N-ステアリルチオベンツアミド。

【0014】又、本発明で使用するトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとしては、下記のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。トリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリー-2-エチルヘキシルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、トリオレイルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェート。

【0015】本発明において用いられる銅化合物とチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートは、近赤外線吸収性の設定によって含有させる添加量、種類と比率、加熱温度、加熱時間を変化させることができる。銅化合物1重量部に対してチオ尿素誘導体の添加量は、0.05~50重量部である。また、銅化合物1重量部に対してチオアミド誘導体の添加量は、0.05~50重量部、好ましくは0.05~30重量部である。また、六塩化タング

ステンの1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェートの添加量は、0.05~10重量部、好ましくは0.05~8重量部である。又、(A)成分は、20~80重量%、好ましくは40~60重量%である。又、同じ含有量でも透過率は、本発明で得られる樹脂材料が例えば板である時、その板厚によって変化するので、最終的には設定した板厚における透過率が得られる様に含有量を決定する必要がある。

【0016】本発明において銅化合物1重量部に対してチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体の添加量が、それぞれ0.05重量部未満の場合、及び六塩化タングステンの1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェートの添加量が0.05重量部未満の場合には、近赤外線吸収能の向上が十分でない。一方銅化合物1重量部に対してチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体の添加量が5重量部を超える場合及び六塩化タングステンの1重量部に対してトリアルキル又はトリアリールフォスフェートの添加量が50重量部を超える場合には、近赤外線吸収能の向上が見られず、材料中にヘイズが発生する恐れがある。又、(A)成分が20重量%未満、(B)成分が20重量%未満には、800~2000nmの近赤外領域全体に一樣に吸収がみられない。銅化合物とチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートは、配合比に従ってそのまま混合しても良く、バインダー、熱可塑性樹脂粉末等と共に混合し、更に必要に応じて一般に使用されている添加剤、例えば難燃剤、熱安定剤、抗酸化剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤を加えて配合した組成物とすることもできる。

【0017】又、適当な溶媒若しくは分散媒中に混合溶解若しくは分散するか、バインダーや着色剤等を溶解した媒体中に混合分散して組成物としても良い。混合の程度及び成形体への添加量或は他の物質との配合量は、加熱処理を行った時、銅化合物とチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェート同志が固体のまま或はどちらか一方又は両方が溶解して互いに十分接触し得る状態になる程度になされていれば良いのである。

【0018】本発明における銅化合物とチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとを含有する組成物、或はこの組成物を加熱処理して得られる近赤外線吸収材料を成形体に含有させる方法としては、特別な手段、混合順序を要することなく、汎用の混合装置、例えば熱ロール、バンバリーミキサー又は押出機により成型するか、それぞれを分散させたスラリーを成形体に噴霧、塗工、印刷等により塗布或は含浸させれば良い。成形体は、パルプ、繊維、熱可塑性樹脂、セラミックス等を抄く、織る、加熱成型する等公知の材料と方法でフィルム、シート或は棒状のものとし、必要に応じて二次加

工して作製する。

【0019】加熱処理方法は、銅化合物とチオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートが反応して近赤外線吸収能が得られる熱エネルギーが付加できるものであれば特に制限はなく、例えば電気ヒーター、赤外線ランプ、フィルム等溶融成形を挙げることができる。加熱温度は、一般に40～400℃、好ましくは50～350℃の範囲内である。加熱時間は、一般に数ミリ秒～数十分の範囲内である。又、攪拌、回転、振動を加えて、物質相互の接触頻度を挙げ、熱エネルギーの伝達を均一にして反応を速めると共に混合状態を均一化することは好ましい方法である。

【0020】

【作用】上記の如く、一般式(I)の銅化合物或はクロロフィル銅、銅クロロフィリンナトリウム、ビスアセチルアセトナート銅と、一般式(II)のチオ尿素誘導体又は一般式(III)のチオアミド誘導体及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートを含有した混合物を、上記混合方法により加熱混練することによって800～2000nmの全域に渡りほぼ一様に近赤外線を吸収するようになる。その理由は明らかでないが、以下に示す実施例及び比較例から明らかな様に、チオ尿素誘導体、チオアミド誘導体、銅化合物、六塩化タングステン或はトリアルキル又はトリアリールフォスフェートを、それぞれ単独で上記混合方法により加熱混練しても800～2000nmの近赤外領域全域に渡りほぼ一様に且つ強度に近赤外線を吸収することはなく、単にチオ尿素誘導体、チオアミド誘導体、銅化合物、六塩化タング*

$$\text{保存率} = \frac{100 - \text{加熱・加湿後の透過率}}{100 - \text{加熱・加湿前の透過率}} \times 100(\%)$$

【0024】耐光性：近赤外線吸収性シートをUV（紫外線）テスター（大日本プラスチック（株）製、超促進耐光試験機）で200時間光照射した後、近赤外線吸収性を再度分光光度計（波長：1000nm）で測定した。その保存性は、下記式により算出した結果で評価した。

【0025】

【数2】

$$\text{保存率} = \frac{100 - \text{露光後の透過率}}{100 - \text{露光前の透過率}} \times 100(\%)$$

【0026】熱安定性は、射出成形機を用いて230℃の設定温度で滞留時間20分後成形を実施し、得られたサンプルの色調変化を日本電色（株）製色差計にて測定し、L.a.b.法により色差(ΔE)を求め、以下のように判定した。

◎：優良

○：良好

△：ヤケ無（黄色変化大）

* ステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートを混合しただけでも同様であることからすれば、チオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体と銅化合物及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートを含有した混合物を、上記混合方法により加熱混練することにより、チオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体、銅化合物、六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとの間で何らかの反応が起き、コンプレックス（錯体）が生じていることによると推定される。

【0021】

【実施例】以下に実施例を掲げて、本発明の詳細を述べるが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。尚、実施例中の添加割合は全て重量部を示す。また、得られた樹脂材料の透過スペクトルは、分光光度計（（株）日立製作所製：323型）で測定した。近赤外線吸収能の判定は、900、1000、1100、及び1500nmの各波長での吸収値の平均が80%以上のものを◎、60%以上を○、30%以上を△、30%以下を×とし、行った。

【0022】近赤外線吸収能の熱、湿度、光に対する安定性を下記の方法で測定した。

耐熱性・耐湿性：近赤外線吸収性シートを80℃、100%RHのオープン中に480時間放置した後、近赤外線吸収性を再度分光光度計（波長：1000nm）で測定した。そのシートの保存性は、下記式により算出した結果で評価した。

【0023】

【数1】

×：ヤケ有

実施例1～24

表1、表2に示す組み合わせのチオ尿素化合物2重量部と銅化合物0.2重量部及び六塩化タングステン0.1重量部とトリアルキル又はトリアリールフォスフェート0.5重量部のそれぞれとスチレン樹脂100重量部を、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂シートを作製した。得られたこれらのシートについて800～2000nmにおける透過スペクトルを測定した。表4に結果を示すが、近赤外域の吸収能に優れていた。実施例1で得られた得られた近赤外線吸収性シートの遮熱効果を図1に示した装置を用いて測定した。1は60Wの白熱電球、2は測定試料、3は精密温度計である。その結果は図2の通りであった。近赤外線吸収性シートの遮熱効果を図中のAで示すが、同図に示す近赤外線吸収剤を含まない通常のポリスチレン樹脂の遮

熱効果を示したBとの比較から、近赤外域の遮熱能に優れていることが分かる。また、実施例1で得られた透明樹脂シートの透過スペクトルを図3中のAで示すが、同図に示す近赤外線吸収剤を含まない通常のポリスチレン樹脂シートの透過スペクトルBとの比較から分かるように、この樹脂板は可視域の光は比較的よく透過するが、通常のポリスチレン樹脂シートに見られない近赤外域の吸収能に優れていた。

【0027】実施例25~29

表2に示す組み合わせのチオアミド化合物2重量部と銅化合物0.2重量部及び六塩化タングステン0.1重量部と

リアルキル又はトリアリールフォスフェート0.5重量部のそれぞれとポリスチレン樹脂100重量部を、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂シートを作製した。得られたこれらのシートについて800~2000nmにおける透過スペクトルを測定した。表4、表5に結果を示すが、近赤外域の吸収能に優れていた。

【0028】

【表1】

熱可塑性樹脂の配合処方

実施例 No.	配合化合物		銅化合物		トリアルキル又は トリアリールフォスフェート	近赤外線吸収性	加熱処理
	チオ尿素化合物	配	方	(重量部)			
1	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	p-クロル安息香酸銅	0.2	トリアリールフォスフェート	◎	有
2	1,3-ジラウリルチオ尿素	2	"	0.2	トリアルキルフォスフェート	"	"
3	1,3-ジエチルチオ尿素	2	"	0.2	"	"	"
4	1,3-ジメチルチオ尿素	2	"	0.2	"	"	"
5	1,3-ジ-n-ブチルチオ尿素	2	"	0.2	"	"	"
6	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	"	0.2	2-エチルヘキシルフォスフェート	"	"
7	"	2	ステアリン酸銅	0.2	トリアルキルフォスフェート	"	"
8	"	2	ヘン酸銅	0.2	"	"	"
9	"	2	p-ニトロ安息香酸銅	0.2	"	"	"
10	"	2	銅クロロフィル	0.2	"	○	"
11	"	2	4-シクロヘキシル酸銅	0.2	"	"	"
12	"	2	4-シクロヘキシル酸銅	0.2	"	"	"
13	"	2	p-デシルベンゼンスルホン酸銅	0.2	"	"	"
14	"	2	α-ナフチルスルホン酸銅	0.2	"	"	"
15	"	2	α-ナフチルスルホン酸銅	0.2	"	"	"
16	"	2	2,4,6-トリメチル安息香酸銅(1:1)	0.2	"	"	"
17	"	2	ステアリン酸銅	0.2	"	"	"
18	"	2	銅酸銅	0.2	"	"	"
19	"	2	コハク酸銅	0.2	"	"	"

【0029】実施例30~35

表2に示す組合わせのチオ尿素化合物2重量部と銅化合物0.2重量部及び六塩化タングステン0.1重量部とトリ*

*アルキル又はトリアリールフォスフェート1重量部を下記の処方で、

成分	割合、重量部
(A) 液	
チオ尿素化合物	2
銅化合物	0.2
10%ポリビニルアルコール水溶液	10
(B) 液	

13

14

六塩化タングステン

0.1

トリアルキル又はトリアリールフォスフェート

0.5

エチルアルコール

10

(A) 液50重量部と(B) 液50重量部を混合し、ポリスチレン樹脂シートにワイヤーバーを用いて塗布量が5 g/㎡になるように塗布乾燥させた。得られたポリスチレン樹脂シートは、いずれも淡青色であり、塗工面を表面温度 160°Cにメタルブロックに5秒間接触させたところ、淡緑色に発色した。得られたこれらの板について 800~2000nmにおける透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、近赤外域の吸収能に優れていた。

【0030】実施例36~41

表2に示す組合わせと重量部でチオ尿素化合物、銅化合物、六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリー

ルフォスフェートをスチレン系樹脂 100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成形機によって 220°Cで混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成形機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について 800~2000nmにおける透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、近赤外域の吸収能に優れていた。

【0031】

【表2】

熱可塑性樹脂の配合処方

実施例 No	配 合 処 方 (重量部)		近赤外線吸収性	加熱処理
	チオ尿素化合物/チオアミド化合物	銅化合物		
20	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	0.2	有
21	"	2	0.2	"
22	"	2	0.2	"
23	"	2	0.2	"
24	1,3-ジフェニルチオ尿素+1,3-ジフェニルチオアミド(1:1)	2	0.2	"
25	N-フェニルチオベンゾアミド	2	0.2	"
26	N-シクロヘキシルチオベンゾアミド	2	0.2	"
27	N-ステアリルチオベンゾアミド	2	0.2	"
28	チオアセトアミド	2	0.2	"
29	チオニコチン酸アミド	2	0.2	"
30	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	0.2	無
31	"	2	0.2	"
32	"	2	0.2	"
33	"	2	0.2	"
34	1,3-ジラウリルチオ尿素	2	0.2	"
35	1,3-ジエチルチオ尿素	2	0.2	"
36	"	2	0.4	有
37	"	2	0.1	"
38	1,3-ジ- <i>m</i> -クロロフェニルチオ尿素	2	0.4	"
39	"	2	0.1	"
40	1,3-ジラウリルチオ尿素	2	0.4	"
41	"	2	0.1	"

【0032】比較例1~10

表3に示すチオ尿素化合物、チオアミド化合物、銅化合物、六塩化タングステン、トリアルキル又はトリアルールフォスフェートを各々単独でポリスチレン樹脂 100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。

得られたこれらの板について透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、全て30%以下の近赤外線吸収能しかなかった。

【0033】比較例11~12

表3に示す銅化合物 0.2重量部とトリアルキル又はトリアルールフォスフェート 0.5重量部をポリスチレン樹脂 100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレ

トにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について800~2000nmにおける透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、全*

*て30%以下の近赤外線吸収能しかなかった。

【0034】

【表3】

熱可塑性樹脂の配合処方

比較例 No.	配 合 処 方 (重量部)				近赤外線吸収性	加熱処理
	チオ尿素化合物/チオアミド化合物	銅 化 合 物	トリアルキル或は トリアリールフォスフェート			
1	-	-	-	-	X	有
2	1,3-ジフェニルチオ尿素	-	-	-	"	"
3	1,3-ジラウリルチオ尿素	-	-	-	"	"
4	-	p-クロル安息香酸銅	-	-	"	"
5	-	ステアリン酸銅	-	-	"	"
6	-	-	-	-	"	"
7	-	-	ブチルフォスフェート	1	"	"
8	-	-	2-エチルヘキシルフォスフェート	1	"	"
9	-	p-クロル安息香酸銅	ブチルフォスフェート	1	"	"
10	-	ベンゼン酸銅	"	1	"	"

【0035】

【表4】

近赤外線吸収性樹脂の評価結果

	単位	実 施 例																										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
近赤外線吸収性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性、耐湿性	%	97	96	95	94	98	97	96	96	98	95	98	97	97	95	95	97	96	97	95	95	91	92	92	94	98	96	95
耐光性	%	97	96	95	92	97	96	96	96	97	91	97	94	91	90	92	95	95	93	95	93	88	90	91	90	95	92	90
熱安定性	230℃×20分 ΔE	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0036】
【表5】

(11)

特開平5-179228

10

20

30

40

近赤外線吸収性樹脂の評価結果

20

	单 位	实 施 例														比 较 例											
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
近赤外線吸収性	-	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
耐熱性、耐湿性	%	94	95	97	96	97	96	94	95	97	96	97	96	94	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
耐 光 性	%	93	93	97	96	97	95	93	92	97	96	95	92	91	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱安定性	230℃×20分 ΔE	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0037】表4、表5によれば、チオ尿素化合物又はチオアミド化合物と銅化合物及び六塩化タングステンとトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとを塗布或は加熱混練された成形体は、強い近赤外線吸収能を有することが明らかである。また、この近赤外線吸収性は、加熱や加湿或は露光によって殆ど低下せず、取扱いや保存の環境条件の変化に対して安定性が高いものであることが分かる。尚、チオ尿素化合物、チオアミド化合

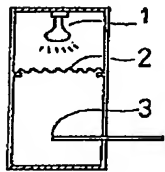
50

物、銅化合物、六塩化タングステン或はトリアルキル又はトリアリールフォスフェートとを単独に混練した成形体は、近赤外線吸収性を実質的に示さなかった。

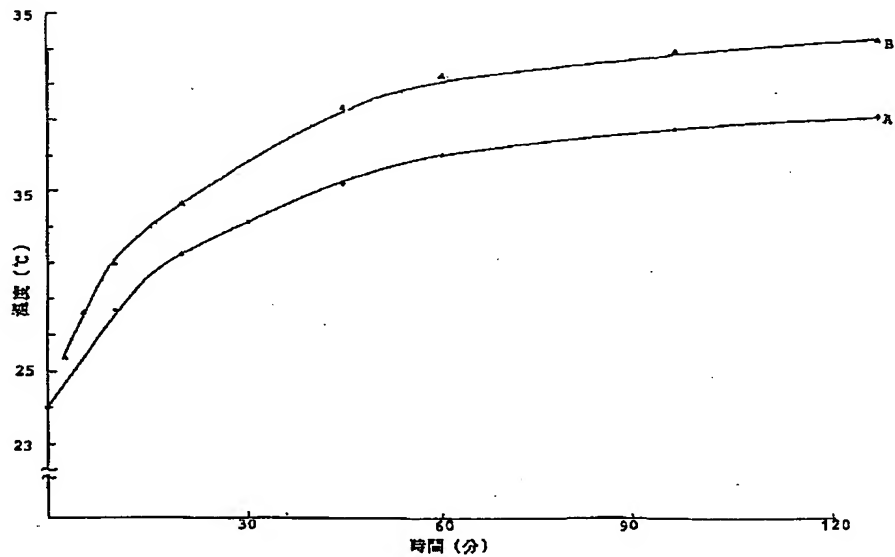
【0038】

【発明の効果】本発明の近赤外線吸収剤用樹脂組成物を加熱処理して得られる吸収材料及びその成形体は褪色などの不安定性はなく、暗所に長期間放置により褪色するというフォトクロミズムも見られず、優れた近赤外線吸収能を示すので、光学的フィルター、熱線吸収性グレージング材等として工業的に有用である。また、得られた近赤外線吸収シートは 800~2000nm の近赤外領域全域に渡る強い吸収性を有している。これらの性質を利用する*

【図1】



【図2】



*ことによって近赤外線カットフィルターなどの光学材料、記録材料、熱線遮蔽材料、蓄熱材料、近赤外線検出センサー等として利用できる。本発明の組成物は、金属を含んでいるにもかかわらず、着色が少ないから、これらを含有了したシート、フィルム等の成形体は外観が優れたものとなる。

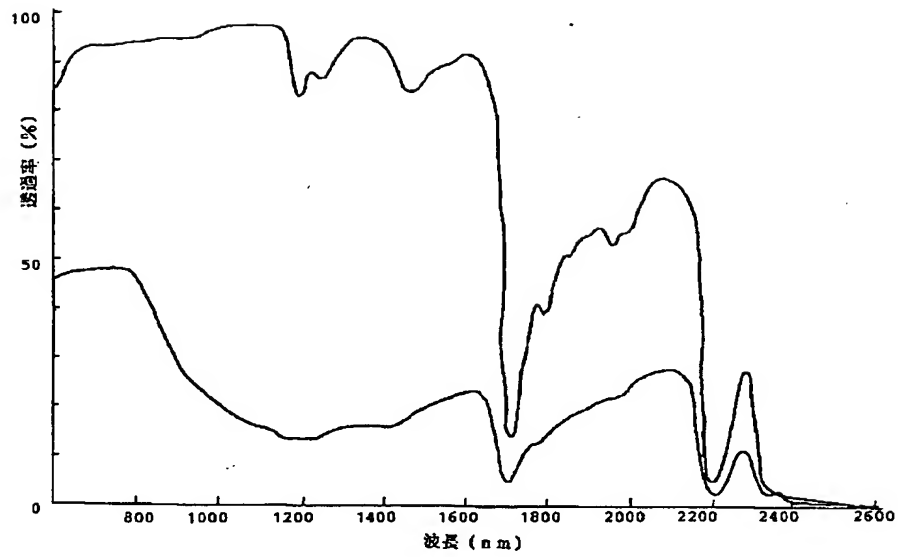
【図面の簡単な説明】

【図1】近赤外線吸収性シートの遮熱効果を測定する装置の概略図である。

【図2】遮熱効果の測定結果を示す図である。

【図3】透過スペクトルを示す図である

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	5/41	K B U	7167-4J		
	5/53	K C C	7167-4J		
G 0 2 B	5/22		7348-2K		
G 1 1 B	7/24	5 2 6 P	7215-5D		